



① 日本国特許庁

公開特許公報

昭和47年6月26日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1 発 明 の 名 称 高純度1,4-ブタンジオールの製法

2 発 明 者

住 所 千葉県習志野市谷津町3-1917

氏 名 島 村 信 夫 (ほか3名)

3 特 許 出 願 人

住 所 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

名 称 大日本インキ化学工業株式会社 (ほか1名)

代表者 川 村 勝 巳

4 添付書類の目録

(1) 明 細 書 1通

(2) 願 書 出 本 1通

(3) 出願審査請求書 1通

47 063272



① 特開昭 49-24906

③ 公開日 昭49.(1974)3.5

② 特願昭 47-63272

② 出願日 昭47.(1972)6.26

審査請求 有 (全4頁)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

6761 43

16 B422

6512 4A

1399G1

明 細 書

1 発 明 の 名 称

高純度1,4-ブタンジオールの製造法

2 特 許 請 求 の 範 囲

加熱加圧下においてγ-ブチロラクトンを水素ガスで接触還元するに当り、銅クロム系触媒にシリカ・アルミナ触媒を共存させて使用することを特徴とする高純度1,4-ブタンジオールの製造法。

3 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は、加熱加圧下においてγ-ブチロラクトンを水素ガスで接触還元するに当り、銅クロム系触媒にシリカ・アルミナ触媒を共存させて使用することにより、不純物含量の少ない高純度1,4-ブタンジオールの製造法に関するものである。

γ-ブチロラクトンを接触還元して1,4-ブタンジ

オールを製造する方法については、既に特公昭44-5366号などに開示されているが本発明者は、かかる公知文献に開示された方法に従い、公知の銅クロム系触媒を使用してγ-ブチロラクトンの接触還元を行い、その生成物について詳細な分析を行った結果、1,4-ブタンジオールの外に多数の不純物が副生し、その大部分は精留蒸留その他の方法で除去可能であるが、通常の方法では除去不可能な不純物も生成しており、これがために1,4-ブタンジオール製品は高々純度95~98%の品質のものしか得られなかった。かかる不純物を含有する1,4-ブタンジオール製品は、高純度の品質が要求されるポリウレタン、ポリエステル等の原料として使用した場合、樹脂の収率、着色、強度、弾性、粘度等に悪影響を与え、好ましくないことが判明した。

これらの除去困難な不純物について更に分析同定を行つ

たところ、いずれも1, 4-ブタンジオールにその沸点が非常に近いまたは共沸混合物をつくるγ-ブチロラクトンおよび1, 4-ブタンジオールの誘導体で、各種のエステル、エーテルおよびエーテルカルボン酸類であり、特に問題となるのはγ-ハイドロキシブチルブチレート（以下HBBと略す）およびγ-ハイドロキシブチル-2-エチラヒドロフルフリルエーテル（以下HTEと略す）であつた。なお、HBBおよびHTE等の不純物の生成する傾向は、特に無溶媒で反応したときに激しく、メタノールまたはエタノール等の溶媒を使用した場合には稍良好であつたが、その他の溶媒ではこの不純物の生成が多くなつた。いずれにしても銅クロム系触媒のみを使用した場合には、工業的に要求される99%以上の高純度の1, 4-ブタンジオールを経済的に製造することは不可能であつた。

本発明者は、これらの^{不純物の}生成を抑制する方法として種々検討

した結果、銅クロム系触媒に対してシリカ・アルミナ触媒を好ましくは5~30重量%共存させて成る触媒をγ-ブチロラクトンの接触還元反応に使用することにより、前記HBBおよびHTEの合計を0.2%以下とすることが可能となり、従つて純度99.8%以上の1, 4-ブタンジオール製品を容易に製造し得る方法を見出した。特に本発明においては溶媒の使用を必要とせず、従つて反応装置の容積および反応に要するユーティリティーも非常に節約することができ、また溶媒の回収工程も不要となるなど種々の利点を有する。

かくして得られた純度99.8%以上の1, 4-ブタンジオール製品は、ポリウレタン等の原料として使用した場合に前記の欠点を著しく改善し得る優れたものである。

本発明において使用する銅クロム系触媒としては、例えば銅クロム酸アンモニウムの分解物、水酸化銅または酸化

銅と水酸化クロムまたは酸化クロムを混合・加熱して得た調製物、更にそれらを硅藻土等の担体に担持させたものでもよい。また上記銅クロム系触媒に少量のバリウム、カルシウム、マンガン等の酸化物をプロモーターとして添加して成る公知の触媒も使用できる。

銅クロム系触媒と共存させるシリカ・アルミナ系触媒としては、広くクラッキング用触媒として用いられているシリカ・アルミナ触媒が適している。

銅クロム系触媒およびシリカ・アルミナ触媒は、予め混合して使用するが、別箇に原料γ-ブチロラクトン中に仕込んで使用する。触媒の使用量は、γ-ブチロラクトンに対して1~20重量%の範囲が好適であり、また反応温度150~250℃好ましくは180~220℃、反応圧100~250 kg/cm²好ましくは180~220 kg/cm²、反応時間1~2時間等の反応条件を採用することにより、

原料γ-ブチロラクトンに対する反応率90~95（モル）%および反応消費γ-ブチロラクトンに対する1, 4-ブタンジオールの選択率90~97（モル）%が得られ、純度99.8%以上の高純度1, 4-ブタンジオールの製品を製造することができる。

本発明の方法に使用されるγ-ブチロラクトンは、高純度に精製されたものである必要はなく、触媒毒となる硫黄化合物や大量の有機酸、無機酸を含有しない限り、他の不純物が混在している粗γ-ブチロラクトン液でも使用可能であり、例えば無水マレイン酸を水素添加して製造した未精製のγ-ブチロラクトンでも、含有する有機酸を除去するだけで使用できる。

次に本発明を実施例により説明する。

実施例 1

1. 0型電磁回転攪拌式オートクレーブにγ-ブチロラ

クトン(純度99.0%)34.8g並びに下記第1表に記載する割合で銅クロム系触媒(銅:38.7重量%、クロム:35.5重量%)およびシリカ・アルミナ触媒(シリカ:87重量%、アルミナ13重量%)を仕込み、反応圧210~220 kg/cm²、温度220~230℃で水素反応を行った。水素の吸収が認められなくなつたら圧力および温度を降下させ、水素生成液を取出し、触媒を戸通して抜き、ウィンドマー蒸留塔で蒸留すると、いずれも純度99.8%以上の1,4-ブタンジオールが得られた。

尚、比較例として上記の銅クロム系触媒のみを使用し、同様にアブチロラクトンの水素反応および精製処理を行い、併せてその結果を次に示す。

-7-

触 媒	アブチロラクトン(%) ×100	アブチロラクトン 反応率(%)	1,4-ブタン ジオール(%)	1,4-ブタン ジオール(%)	HBB・HTE 含有率(%)
銅クロム系触媒 (95%) シリカ・アルミナ触媒 (5%)	5	93.9	94.8	98.8	0.2~0.1
銅クロム系触媒 (90%) シリカ・アルミナ触媒 (10%)	5	88.6	95.1	99.9	0.1以下
銅クロム系触媒 (95%) シリカ・アルミナ触媒 (5%)	10	95.3	96.5	99.8	0.2~0.1
銅クロム系触媒 (90%) シリカ・アルミナ触媒 (10%)	10	94.4	96.2	99.8	0.2~0.1
銅クロム系触媒 (75%) シリカ・アルミナ触媒 (25%)	10	86.2	88.8	99.9	0.1以下
銅クロム系触媒	5	92.8	96.1	99.0	2.0

実施例 2.

実施例1におけるシリカ:87重量%およびアルミナ:13重量%から成るシリカ・アルミナ触媒をシリカ:72重量%およびアルミナ:28重量%から成るシリカ・アルミナ触媒に代えて、実施例1と同様にアブチロラクトンの水素反応および精製処理を行った結果いずれも1,4-ブタンジオールの純度は99.9%、HBBおよびHTEの含量は0.1以下であつた。

特許出願人 大日本インキ化学工業株式会社
日 揮 化 学 株 式 会 社

5. 前記以外の発明者、特許出願人

(1) 発 明 者

住 所 千葉県千葉市宮野木町879-5
氏 名 ヒノノ 野 紀 正
住 所 埼玉県北本市大字荒井1441-25
氏 名 ナガ イ ロ 永 井 宏 昌
住 所 新潟県新津市善通町2-6-24
氏 名 ナガ ハ 大 原 武

(2) 特 許 出 願 人

住 所 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
名 称 ナガハ 日揮化学株式会社
代表者 ナガハ 鈴 木 義 雄

手続補正書 (自発)

昭和 47 年 9 月 5 日

(2) 明細書才 5 頁才 6 行の「シリカ・アルミナ系触媒」を
「シリカ・アルミナ触媒」
と訂正する。

(3) 明細書才 7 頁才 1 行の「3489」を、
「3489」
と訂正する。

特許庁長官 三宅幸夫 殿

1. 事件の表示 昭和 47 年特許願才 63272 号
2. 発明の名称 高純度 1.4-ブタンジオールの製法
3. 補正をする者

以 上

事件との関係 特許出願人

住所 東京都板橋区坂下 3 丁目 3 番 5 8 号

名称 (288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村 勝 巳

4. 補正の対象

出願審査請求書および明細書の発明の名称の欄

明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

- (1) 出願審査請求書および明細書の発明の名称「高純度
1.4-ブタンジオールの製造法」を、
「高純度 1.4-ブタンジオールの製法」と訂正する。